

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 日
Date of Application:

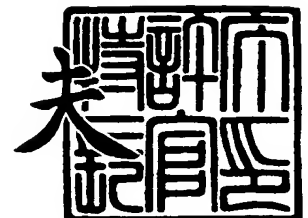
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 6 3 9 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 6 3 9 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-05063

【提出日】 平成15年 5月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 緒方 安弘

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山本 宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも一層の色材受容層を有するインクジェット記録媒体であって、

前記色材受容層の下にアスペクト比が 100 以上の無機質の層状化合物を含有するアンダーコート層を有する、及び／又は、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上にアスペクト比が 100 以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有する、ことを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】 前記支持体が紙基体を含み、該紙基体の前記色材受容層を有する側の表面が、インク溶媒吸収性を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 3】 前記紙基体がアカシアからなるクラフトパルプを含有することを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 4】 前記層状化合物が水膨潤性の合成雲母であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 5】 前記アンダーコート層及び／又は前記バックコート層が水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 6】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はゼラチン類であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 7】 前記色材受容層が水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 8】 前記色材受容層が含有する水溶性樹脂がポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 9】 前記色材受容層が微粒子を含有することを特徴とする請求項

1～8の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項10】 前記微粒子がシリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトより選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項9に記載のインクジェット記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録媒体に関し、詳しくは、ヒビ割れやカールを抑制したインクジェット記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報技術（IT）産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（3）粒状性が良好であること、（4）ドットの真円性が高いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（7）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（8）記録シートの白色度が高いこと、（9）記録シートの

保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと）、（10）変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（11）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、表面平滑性、光沢性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

上記した要求に対して、記録時のインク吸収によるボコツキの制御を目的に、裏面層に平板状の顔料と T g を特定したバインダーを含有するインクジェット記録用紙が提案されているが、広い温湿度範囲でのカール抑制や、インク受像シート表面のヒビ割れの抑制には効果が認められない（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0005】

また、バックコート層にアスペクト比（平均粒子径／厚さの比）が 5 ～ 9 0 の平板状無機顔料を含有するインクジェット記録シートを提案されているが、広い温湿度範囲でのカール抑制の効果は小さく、インク受像シート表面のヒビ割れの抑制には効果が認められない（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0006】

一方、原紙の表面に膨潤性無機層状化合物を含む層を設け、樹脂で被覆された記録材料用支持体が提案され、表面の平滑性及び剛性が改良されているが、記録層表面のヒビ割れの抑制や、広い温湿度範囲でのカールの抑制が望まれている（例えば、特許文献 3 参照。）。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 4 - 2 9 8 3 8 0 号公報

【特許文献 2】

特開平 5 - 2 2 1 1 1 5 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 3 8 5 5 3 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記諸問題を解決し、広い温湿度範囲でカールを抑制し、更に色材受容層表面のヒビ割れを抑制し、更に印字斑の発生を抑制することにより、高画質記録が可能なインクジェット記録媒体を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

即ち、本発明は、

< 1 > 支持体上に、少なくとも一層の色材受容層を有するインクジェット記録媒体であって、前記色材受容層の下にアスペクト比が 1 0 0 以上の無機質の層状化合物を含有するアンダーコート層を有する、及び／又は、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上にアスペクト比が 1 0 0 以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有する、ことを特徴とするインクジェット記録媒体である。

【0 0 1 0】

< 2 > 前記支持体が紙基体を含み、該紙基体の前記色材受容層を有する側の表面が、インク溶媒吸収性を有することを特徴とする< 1 >に記載のインクジェット記録媒体である。

< 3 > 前記紙基体がアカシアからなるクラフトパルプを含有することを特徴とする< 2 >に記載のインクジェット記録媒体である。

【0 0 1 1】

< 4 > 前記層状化合物が水膨潤性の合成雲母であることを特徴とする< 1 >～< 3 >の何れか 1 つに記載のインクジェット記録媒体である。

< 5 > 前記アンダーコート層及び／又は前記バックコート層が水溶性樹脂を含有することを特徴とする< 1 >～< 4 >の何れか 1 つに記載のインクジェット記録媒体である。

【0 0 1 2】

< 6 > 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はゼラチン類

であることを特徴とする<5>に記載のインクジェット記録媒体である。

<7> 前記色材受容層が水溶性樹脂を含有することを特徴とする<1>~<6>の何れか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

【0013】

<8> 前記色材受容層が含有する水溶性樹脂がポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする<7>に記載のインクジェット記録媒体である。

<9> 前記色材受容層が微粒子を含有することを特徴とする<1>~<8>の何れか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

【0014】

<10> 前記微粒子がシリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトより選択される少なくとも一種であることを特徴とする<9>に記載のインクジェット記録媒体である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録媒体は、支持体上に、少なくとも一層の色材受容層を有するインクジェット記録媒体であって、前記色材受容層の下にアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するアンダーコート層を有する、及び／又は、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上にアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有することを特徴とする。

また、本発明のインクジェット記録媒体は、色材受容層を二層有する場合、両面に設けられている色材受容層の少なくとも一方の側に、アスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するアンダーコート層を有していればよい。

本発明のインクジェット記録媒体としては、少なくとも、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上に、アスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有することが好ましい。

以下、本発明のインクジェット記録媒体について詳細に説明する。

【0016】

＜バックコート層＞

本発明のインクジェット記録媒体が有することが好ましいバックコート層は、アスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を少なくとも含んでなり、更にバインダーとして水溶性樹脂を含有することが好ましい。

例えば低湿／高湿に偏った湿度環境下では、空気と接する層内において、水分が水蒸気として多く放出若しくは吸収され易く、この場合に支持体の両表面の伸縮バランスが崩れると、いずれか一方の側にカールが生じやすくなるが、バックコート層として無機質の層状化合物を存在させることによって、空気中の湿度変化に伴う層の水分移動を遮蔽し、表裏間の収縮バランスを保ち易くなる。更に、無機質の層状化合物は面方向の力に対する抵抗が大きく、表裏どちらかの面に変形しようとする力が加わっても、それを抑制するためカールが小さくなる。

【0017】

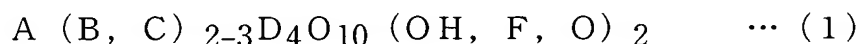
また、前記無機質の層状化合物のアスペクト比が100以上であると、外的な力に対して強くなり、寸度が安定するため、広い温湿度範囲でのカール抑制や、色材受容層表面のヒビ割れを抑制することができ、高画質記録が可能となる。

前記無機質の層状化合物のアスペクト比としては、150以上が好ましく、200以上がより好ましい。ここで、前記アスペクト比とは、層状化合物の粒子の長径を厚さで割った値である。

【0018】

－無機質の層状化合物－

前記無機質の層状化合物としては、下記一般式(1)



〔式中、AはK, Na又はCaを表し、B及びCは、それぞれ独立にFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg、Vを表す。DはSi、Alを表す。〕

で表される雲母群、 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0019】

前記一般式(1)で表される雲母群において、天然雲母として、例えば白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母、鱗雲母等が挙げられ、合成雲母として、フッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び Na テトラシリシクマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 若しくは Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリオナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母が挙げられる。更に、合成スメクタイトも有用である。

本発明においては、前記層状化合物の中でも、水膨潤性の合成雲母が好ましく、水膨潤性のフッ素系合成雲母が特に好ましい。

【0020】

既述のように本発明のインクジェット記録媒体は、バックコート層においてアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物と水溶性樹脂とが共存することが好ましく、該無機質の層状化合物が水膨潤性の合成雲母であることがより好ましい。

これは、(1) 水溶性樹脂は水分の吸収と放出により伸縮し、カールを容易に生ずる因子となるが、前記無機質の層状化合物を併用することによりカーリングを抑制することができること、(2) 特に水膨潤性の合成雲母は、水分によって膨潤し剪断力をかけることにより容易に劈開するので、アスペクト比が100以上の層状微粒子であっても安定に分散できること、によるものである。

即ち、アスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有させることにより、層の弾性率及び強度が増加するのみならず、熱膨張係数や成形収縮率等が二次元方向において等方向性となり且つ小さくなるため、インクジェット記録媒体のカーリングが防止されるものと推定される。

【0021】

また、前記無機質のアスペクト比が100以上の層状化合物の粒子径としては、その平均長径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

該層状化合物の平均の厚さとしては、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0022】

前記バックコート層中において、前記無機質の層状化合物 (x) と前記水溶性樹脂 (y) との含有比 (質量比; x/y) としては、 $1/100\sim 100/100$ が好ましい。

前記 x/y が $1/100$ 未満、即ち層状化合物が少なすぎると、インクジェット記録媒体の表裏の収縮バランスを維持できず、カーリングを十分に防止することができないことがあり、 $100/100$ を超える、即ち層状化合物が多すぎると、バックコート層がひび割れたり、粉落等が発生することがある。

複数種の無機質の層状化合物を用いた場合でも、その総量が上記質量比の範囲にあることが好ましい。

【0023】

前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール (PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリプロピレンオキサイド (PPO)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル (PVE) 等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド (PAAM)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。中でもポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類が好ましい。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸

樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げることができる。

【0024】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂及びゼラチン類が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等に記載されたものなどが挙げられる。

【0025】

前記ゼラチン類としては、通常の方法で製造された公知のゼラチン類が挙げられ、例えば、「にかわとゼラチン」（我孫子義弘編集、日本にかわゼラチン工業組合刊、1987年）に記載されているような牛骨、牛皮、豚皮等の原料を石灰、酸などで処理して製造されるものが挙げられる。また、特開平11-34495号公報に記載の低分子量、低粘度のゼラチンも用いることができる。

【0026】

これら水溶性樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。前記水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、1～40質量%が好ましく、2～33質量%がより好ましい。

【0027】

また、本発明におけるバックコート層において、水溶性樹脂の塗布量は0.2～10 g/m²であることが好ましい。該範囲とすることにより、好ましいカール特性を得ることができる。

【0028】

更に、本発明におけるバックコート層は、記録時の走行性等の点で、本発明の

効果を損なわない範囲で、顔料、金属石鹸、ワックス、耐水化剤等を含育していてもよい。

前記顔料としては、特に制限はないが、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素－ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0029】

前記金属石鹸としては、例えば、高級脂肪酸多価金属塩が挙げられ、具体的にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0030】

前記ワックスとしては、その融点が一四〇～一二〇℃であればよく、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャンデリアワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド系ワックス等が好ましく、融点が一五〇～一〇〇℃のパラフィンワックス、モンタンワックス、メチロールステアロアミド等がより好ましい。

【0031】

前記耐水化剤としては、ジヒドロキシー一、四ジオキサン及びその誘導体、N－メチロール尿素、N－メチロールメラミン、尿素－ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル－マレイン酸共重合体、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理品等が挙げられる。

【0032】

また、該支持体上に塗布する際、均一な層を得る観点から界面活性剤を含育してもよく、該界面活性剤としては、例えば、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が好適に挙げられ、具体的には、ジー（n－ヘキ

シル) スルホコハク酸、ジー (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸等のナトリウム塩、アンモニウム塩等が好ましく、アニオン系の界面活性剤が好適である。

【0033】

前記バックコート層の層厚としては、0.2~20 μm が好ましく、0.3~15 μm がより好ましい。

前記層厚が0.2 μm 未満であると、インクジェット記録媒体の表裏の収縮バランスが維持できず、カーリングを十分に防止することができないことがあり、前記層厚が20 μm を超えると、むしろ裏面側にカールしてしまうことがある。

【0034】

前記バックコート層は、バックコート層形成用の塗布液をそれぞれ調製し、支持体上に、例えば公知の塗布方法により塗布等して形成することができる。

前記公知の塗布方法としては、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。

【0035】

<アンダーコート層>

本発明のインクジェット記録媒体は、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上にアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有することが好ましいが、該バックコート層の代わりに、前記色材受容層の下にアンダーコート層を有していてもよく、該バックコート層及び該アンダーコート層の両方を有していてもよい。

また、本発明においては、支持体と前記アンダーコート層の間に、従来知られている下塗り層が設けてあってもよい。

【0036】

前記アンダーコート層は、前記バックコート層と同様アスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有しており、好ましい態様も前記バックコート層と同様である。

【0037】

<支持体>

本発明における支持体は、紙基体を含むことが好ましく、該紙基体の前記色材受容層を有する側の表面が、インク溶媒吸収性を有することがより好ましい。本発明における支持体が紙基体を含み、前記色材受容層を有する側の表面がインク溶媒吸収性を有することにより、経時ニジミを抑制することができる。

また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用い、レーベル面側に色材受容層を付与することもできる。

尚、本発明において、前記紙基体の表面がインク溶媒吸収性を有するためには、表面がポリオレフィン等の樹脂により被覆されていないことが必要で、表面がポリオレフィン等の樹脂により被覆されていないと、紙基体の表面にインク溶媒を滴下したときに、インク溶媒が紙基体内部に浸透する状態、つまりインク溶媒吸収性を有する状態となる。

【0038】

本発明において、インク溶媒とは市販の水性インクジェットプリンターの染料インク中に含有されている溶媒を意味する。該インク中の溶媒の成分としては、水及び水溶性の各種有機溶剤が挙げられ、具体的には、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等；が挙げられる。

これらの水溶性の有機溶剤の中でも、イソプロピルアルコール等のアルコール類；グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類；トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級ア

ルキルエーテル類等；と水との混合物が、インク溶媒の成分として好ましく使用される。

【0039】

本発明における支持体に使用される紙基体は、アカシアからなるクラフトパルプを含有することが好ましい。また、前記アカシアには、アカシアマンギウム、アウリカリフォルミスアカシア、ハイブリッドアカシア等があるが、この中でもアカシアマンギウムが特に好ましい。

前記アカシアからなるクラフトパルプ、特にアカシアマンギウムからなるクラフトパルプは、剛性が高く、裏面にカールする傾向にあるため、広い温湿度範囲でカールを抑制し、更に色材受容層表面のヒビ割れを抑制するという本発明の効果が顕著になる。

【0040】

前記紙基体はアカシアからなるクラフトパルプが100%含有されていることが最も好ましいが、前記紙基体にはアカシアからなるクラフトパルプ以外のパルプを含んでもよく、前記アカシアからなるクラフトパルプ以外のパルプとしては針葉樹、広葉樹、等から選ばれる天然パルプ、例えば、アスペン、カエデ、ポプラ、バーチ、アルダー、オーク、ユーカリ、マツ、ヘムロック等からなるパルプが好ましい。前記の中でも、アスペン、カエデが特に好ましい。

【0041】

本発明における紙基体は、構成するパルプ中の10質量%以上がアカシアからなるクラフトパルプであることが好ましく、20質量%以上アカシアからなるクラフトパルプであることがより好ましい。構成するパルプにおけるアカシアからなるクラフトパルプの配合量が10質量%以上であると、支持体の平滑性の改善がより顕著に達成される。

【0042】

本発明に関わるアカシアからなるクラフトパルプの製法は、特に限定されるものではなく、通常のクラフトパルプの製法を広く用いることができるが、その具体的な一方法を以下に示す。

【0043】

アカシアからなるクラフトパルプは、その保水度が150～180%となるように叩解される。ここで、保水度とは、叩解したパルプ懸濁液を適当な遠心カップと呼ばれる濾過容器で吸引濾過した後、容器ごとに遠心分離機の沈澱管中に入れ、一定条件で一定時間遠心分離した後、脱水したパルプを取り出して秤量し、次に105℃で乾燥して絶乾質量を求めた場合の遠心分離後の質量をA、絶乾後の質量をBとすれば、下記式(1)によって表される。

【0044】

【数1】

式(1)

$$\text{保水度 (\%)} = \frac{A - B}{B} \times 100$$

【0045】

本発明において、アカシアからなるクラフトパルプは、上記式から得られる保水度が150～180%となるようにデイクリファイナー等で叩解される。一方、別個にアカシアからなるクラフトパルプ以外のパルプが調整され、このパルプは、前記アカシアからなるクラフトパルプと混合される。アカシアからなるクラフトパルプの保水度が150～180%の範囲においては、パルプ繊維の柔軟化が十分で、平滑性の改善効果が達成され、抄紙機ワイヤー上での脱水不良および乾燥蒸気の使用量増となることもない。

【0046】

上記の混合されたパルプには、必要に応じ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子等の填料、ロジン、アルキルケテンダイマー、高級脂肪酸、エポキシ化脂肪酸アミド、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸等のサイズ剤、でんぷん、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマー等の定着剤等を添加したものが用いられる。

【0047】

上記のようにして調整されたパルプのスラリーを抄紙する。この抄紙工程では、原紙の写真乳剤をする塗設面に相当するウェブ面側をドラムドライヤーシリンダーにドライヤーカンバスを押し当てて乾燥する工程を有し、この工程において、ドライヤーカンバスの引張力を $1.5 \sim 3 \text{ kg/cm}$ の範囲で調整して乾燥する。

【0048】

上記のようにして乾燥された原紙の原紙の表面（その片側もしくは両側）にポリビニールアルコール又はその変性物、及び／又はでんぷん、ジアミノスチルベンジスルホン酸等の蛍光増白剤、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等の多価金属の塩化物を塗布することができる。

【0049】

前記支持体の厚さは特に限定されるものではないが、坪量としては、 $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が望ましく、 $100 \sim 200 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。またインキジェット記録用シートには平滑性が望まれることから、支持体の表面も平滑性及び平面性に優れるものが望ましいので、そのためにマシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等を用いて $50 \sim 250^\circ\text{C}$ の熱及び $50 \sim 300 \text{ kg/cm}$ の圧力を加えて表面処理することが好ましい。

【0050】

<色材受容層>

（水溶性樹脂）

本発明における色材受容層は水溶性樹脂を含むことが好ましい。該水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニールアルコール系樹脂〔ポリビニールアルコール（PVA）、アセトアセチル変性ポリビニールアルコール、カチオン変性ポリビニールアルコール、アニオン変性ポリビニールアルコール、シラノール変性ポリビニールアルコール、ポリビニールアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン

類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。中でもポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類が好ましい。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げることができる。

【0051】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等に記載されたものなどが挙げられる。

【0052】

これら水溶性樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。前記水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。

【0053】

インクジェット記録媒体の色材受容層を主として構成する前記水溶性樹脂と後述する微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子、特にシリカ微粒子に組合される水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度 7 0 ~ 1 0 0 % のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹸化度 8 0 ~ 9 9 . 5 % のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0 0 5 4】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層を形成されることが考えられる。

インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0 0 5 5】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、5 0 質量%以上が好ましく、7 0 質量%以上が更に好ましい。

【0 0 5 6】

(微粒子)

本発明のインクジェット記録媒体における色材受容層は、微粒子を含有することが好ましい。前記色材受容層が微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該微粒子の色材受容層における固形分含有量が 5 0 質量%以上、より好ましくは 6 0 質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録媒体が得られるので好ましい。ここで、微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【0057】

本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子、無機微粒子のいずれでもよい。

有機微粒子として好ましいものとしては、例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合などにより得られるポリマー微粒子が挙げられ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0058】

無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ベーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ベーマイトが好ましい。微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は2 μ m以下が好ましく、200 nm以下がより好ましい。

【0059】

本発明においては、インク吸収性及び画像安定性の点から、無機微粒子が好ましい。また更に、平均一次粒径が20 nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30 nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20 nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2～15 nmの擬ベーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ベーマイトが好ましい。

【0060】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方

、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気中で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0061】

気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8$ 個/ nm^2 で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$ 個/ nm^2 であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0062】

気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0063】

前記気相法シリカの平均一次粒子径としては 30 nm 以下が好ましく、 20 nm 以下が更に好ましく、 10 nm 以下が特に好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ が最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が 30 nm 以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0064】

また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、3

0 質量%以上が好ましく、5 0 質量%以上がより好ましい。

【0 0 6 5】

本発明に用いる無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0 0 6 6】

擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は $1 \sim 30 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 15 \text{ nm}$ がより好ましい。また、その細孔容積は $0.3 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ がより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー（例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ 3 6 9」）により測定できる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては 30 nm 以下が好ましく、 20 nm 以下が更に好ましい。

【0 0 6 7】

上述の微粒子をインクジェット記録媒体に用いる場合は、例えば、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同 1 0 - 1 5 7 2 7 7 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同 1 1 - 3 4 8 4 0 9 号、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 1 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 0 1 号、同 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5 号、同 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7 号、同 2 0 0 1 - 9 6 8 9 7 号、同 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 7 号、特開平 1 1 - 9 1 2 4 2 号、同 8 - 2 0 8 7 号、同 8 - 2 0 9 0 号、同 8 - 2 0 9 1 号、同 8 - 2 0 9 3 号、同 8 - 1 7 4 9 9 2 号、同 1 1 - 1 9 2 7 7 7 号、特開 2 0 0 1 - 3 0 1 3 1 4 号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0 0 6 8】

(架橋剤)

本発明のインクジェット記録媒体の色材受容層は、微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布層が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

【0069】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコール系樹脂の架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

【0070】

上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホンアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；

【0071】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国

特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。

上記の架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0072】

架橋硬化は、微粒子、水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ、（1）前記塗布液Aを塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）前記塗布液Aを塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液（以下、「塗布液B」ということがある）を前記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

【0073】

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると下記のように行われることが好ましい。即ち、色材受容層が、微粒子、ポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、架橋硬化は、（1）前記塗布液Aを塗布して塗布層を形成すると同時、（2）前記塗布液Aを塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液（塗布液B）を前記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液A又は塗布液Bの何れかに含有すればよく、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させておいてもよい。

架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量%が好ましく、5～4

0 質量%がより好ましい。

【0074】

(媒染剤)

本発明に係る色材受容層は、媒染剤として、ポリアリルアミン及びその誘導体、並びにポリビニルアミン及びその誘導体より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。これら有機媒染剤は、他の共重合可能なモノマーと共重合した共重合体として含有されてもよい。本発明におけるポリアリルアミンとは、モノアリルアミン類（塩を含む）を重合させたものを表す。

【0075】

有機媒染剤のうち、経時ニジミ防止及び色材受容層のインク吸収性良化の観点から、重量平均分子量が500～100000の化合物が好ましい。

【0076】

ポリアリルアミン及びその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合わせや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの）、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

【0077】

これらのポリアリルアミン誘導体の構造は特に限定されないが、得られた重合体は水溶性、或いは水と混和性のある有機溶媒に可溶である方が好ましいが、水分散性のラテックス粒子の形態でも使用することができる。

【0078】

ポリアリルアミン及びその誘導体の具体例としては、特公昭62-31722号、特公平2-14364号、特公昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、

同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開昭62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-21321号、WO99/21901号、WO99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506488号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0079】

ポリビニルアミン及びその誘導体としては、公知の各種ポリビニルアミン及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、前記ポリアリルアミンの誘導体と同様である。ポリビニルアミン及びその誘導体の具体例としては、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-344990号、特許第2648847号、同2661677号等に記載の化合物が挙げられる。

上記のうち、特にポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0080】

本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、前記有機媒染剤と共に、下記の他の媒染剤を併用してもよい。

他の媒染剤としては、有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。有機媒染剤及び無機媒染剤はそれぞれ単独種で使用してもよいし、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

【0081】

媒染剤は、色材受容層表面からの媒染剤存在部分の厚みが受容層厚みに対し10～60%、好ましくは20～40%であるように存在させる。これが、10%未満であると、経時ニジミが大きくなることがあり、60%を超えると、色濃度

、耐オゾン性が低下することがある。

媒染剤存在部分の厚みを上記範囲にする方法としては、例えば、①微粒子、水溶性樹脂を含む塗布層を形成し、媒染剤含有溶液を塗布する方法、②微粒子、水溶性樹脂を含む塗布液と媒染剤含有溶液を重層塗布する方法等任意の方法で形成できる。また媒染剤含有溶液中に無機微粒子、水溶性樹脂、架橋剤等を含有せしめてもよい。

【0082】

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0083】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びこの塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルエチルアミン及びこの塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルジメチルアンモニウム塩（該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど）が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0084】

前記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

【0085】

本発明に係るフェノール性化合物を色材受容層中に含有させる場合、有機酸や無機酸を添加してもよい。酸は、予めフェノール性化合物と混合しておいてもよいし、フェノール性化合物を含有した塗布液を同時に、又は逐時に塗布して混合してもよい。

酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面pHの測定の内A法（塗布法）により測定を行う。例えば、前記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用pH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0086】

（その他の成分）

本発明のインクジェット記録媒体は、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

【0087】

その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルション化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。その他の成分を添加する場合の添加量としては、0.01～10 g/m²が好ましい。

【0088】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機表面をシランカップリング

剤で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0089】

本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

【0090】

<インクジェット記録媒体の作製>

本発明のインクジェット記録媒体の色材受容層は、支持体表面に微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布して塗布層を形成し、さらに前記塗布液及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ（１）前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（２）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかのときに、pHが８以上の塩基性溶液を前記塗布層に付与し、前記塗布層を架橋硬化させる方法（W e t - o n - W e t 法）により形成されるのが好ましい。ここで前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤は、前記塗布液あるいは塩基性溶液の少なくとも一方又は両方に含有せしめることが好ましい。このようにして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0091】

媒染剤は、受容層表面からの媒染剤存在部分の厚みが受容層厚みに対し１０～６０％であるように存在させる。例えば、①前記微粒子、水溶性樹脂、架橋剤を含む塗布層を形成し、媒染剤含有溶液をその上に塗布する方法、②微粒子、水溶性樹脂を含む塗布液と媒染剤含有溶液を重層塗布する方法等任意の方法で形成できる。また媒染剤含有溶液中に無機微粒子、水溶性樹脂、架橋剤等が含有されていてもよい。

【0092】

前記のようにすると、媒染剤が色材受容層の所定の部分に多く存在するので、

インクジェットの色材が十分に媒染され、色濃度、経時ニジミ、印画部光沢、印字後の文字や画像の耐水性、耐オゾン性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は最初に支持体に設ける層に含有させてもよく、その場合は、後から付与する媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【0093】

本発明において、微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有する色材受容層用塗布液（塗布液A）は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、

気相法シリカ等の微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニック（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で例えば20分間（好ましくは10～30分間）かけて分散させた後、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（例えば、前記気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように）を加え、前記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。塗布液に安定性を付与するためにアンモニア水等でpH=9.2程度に調節する事、又は分散剤を用いることが好ましい。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

【0094】

該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、媒体攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましい。

【0095】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等

のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0096】

また、前記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

前記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%が更に好ましい。

【0097】

該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0098】

色材受容層用塗布液（塗布液A）の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塩基性溶液（塗布液B）が付与されるが、該塗布液Bは、塗布後の塗布層が減率乾燥を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液A）の塗布後、この塗布層が恒率乾燥を示す間に塗布液Bを導入することで好適に製造される。この塗布液Bには、媒染剤を含有せしめてもよい。

【0099】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥」の現象を示す。この「恒率乾燥」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0100】

上記の通り、塗布液Aの塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に40～180℃で0.5～10分間（好まし

くは、0.5～5分間)行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0101】

前記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①塗布液Bを塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③塗布液B中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0102】

前記方法①において、塗布液Bを塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0103】

塗布液Bの付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化がおこなわれる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。

【0104】

また、前記塩基性溶液(塗布液B)を、色材受容層塗布液(塗布液A)を塗布すると同時に付与する場合、塗布液A及び塗布液Bを、塗布液Aが支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布(重層塗布)し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0105】

前記同時塗布(重層塗布)は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、40

～100℃で0.5～5分間加熱することにより行なわれる。

【0106】

前記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、塗布液A及び塗布液Bの塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0107】

前記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。前記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（たとえば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、前記媒染剤を含有させることもできる。

【0108】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0109】

カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cm

が好ましく、 $100 \sim 200 \text{ kg/cm}$ がより好ましい。

【0110】

前記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が 8 nL/mm^2 で、空隙率が 60% の場合であれば、層厚が約 $15 \mu\text{m}$ 以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0111】

また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で $0.005 \sim 0.030 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.025 \mu\text{m}$ がより好ましい。

前記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー 9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0112】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、 30% 以下であることが好ましく、 20% 以下であることがより好ましい。

前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0113】

本発明のインクジェット記録媒体の構成層（例えば、色材受容層あるいはバックコート層など）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭 62-245258 号、同 62-131664 号、同 62-110066 号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（ 40°C 以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバックコート層に添加しても、カールを防止するという効果をより高めることができる。

【0114】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表し、「重合度」は「重量平均重合度」を表す。

【0115】

[実施例1]

(支持体Eの作製)

アカシアマンガウムからなるLBKPをディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlに調整した紙料と、アスペンからなるLBKPをディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlに調整した紙料とを、質量比で50:50の配合になるよう混合した。

【0116】

ついで上記で得られたパルプスラリーに、対パルプ当り、カチオン性でんぷん(日本NSC製 CATO 304L) 1.3%、アニオン性ポリアクリルアミド(星光化学製 ポリアクロンST-13) 0.145%、アルキルケテンダイマー(荒川化学製 サイズパインK) 0.285%、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.8%、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン(荒川化学(株)製:アラフィックス100) 0.295%を加えた後、消泡剤0.1%を加えた。

【0117】

上記のようにして調整したパルプスラリーを長網抄紙機で抄紙し、ウェップの写真乳剤塗設面をドラムドライヤーシリンダーにドライヤーカンバスを介して押し当てて乾燥し、該色材受容層塗設面側の紙基体上に、下塗り層としてアクリル系ラテックス(ジョンソンポリマー製、ジョンクリル538、 $T_g = 66^{\circ}\text{C}$)をブレードコーターにて固形分として 4 g/m^2 塗布して乾燥し、カレンダー処理を行ない支持体Eを作製した。尚、得られた支持体Eの坪量は 178 g/m^2 、厚さは $171\text{ }\mu\text{m}$ の原紙を得た。

【0118】

(バックコート層用塗布液Cの調製)

水膨潤性のフッ素系合成雲母の分散液（コープケミカル（株）製、ソマシフMEB、アスペクト比＝1000、平均粒子径（平均長径）＝2.0 μm 、8%水溶液）に水を加え、雲母濃度が5%となるようにした。得られた溶液40部を、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、ゴーセフアイマーZ-100）の10%水溶液100部に添加し、30分間攪拌した。更に塗布直前に硬膜剤として2,3-ヒドロキシ-5メチル-1,4ジオキサンを0.5部添加して、バックコート層用塗布液Cを得た。

【0119】

（色材受容層用塗布液Aの調製）

下記組成中の①気相法シリカ微粒子と②イオン交換水と③「PAS-M-1」を混合し、KD-P（（株）シンマルエンタープライゼス製）を用いて、回転数10000rpmで20分間かけて分散させた後、下記④ポリビニルアルコールと⑤ホウ酸と⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテルと⑦イオン交換水を含む溶液を加え、更に回転数10000rpmで20分間かけて再度分散を行ない、色材受容層用塗布液Aを調製した。

シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（PB比＝①：④）は、4.5：1であり、色材受容層用塗布液AのpHは、3.5で酸性を示した。

【0120】

<色材受容層塗布液Aの組成>

- | | |
|--------------------------------------|-------|
| ①気相法シリカ微粒子（無機微粒子） | 10.0部 |
| （（株）トクヤマ製の「レオロシルQ S 30」、平均一次粒子径7nm） | |
| ②イオン交換水 | 51.7部 |
| ③「PAS-M-1」（60%水溶液） | 0.83部 |
| （分散剤、日東紡（株）製） | |
| ④ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）8%水溶液 | 27.8部 |
| （（株）クラレ製の「PVA124」、鹸化度98.5%、重合度2400） | |
| ⑤ホウ酸（架橋剤） | 0.4部 |
| ⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） | 1.2部 |
| （花王（株）製「エマルゲン109P」（10%水溶液）、HLB値13.6） | |

⑦イオン交換水

33.0部

【0121】

(インクジェット記録用シート(媒体)の作製)

上記支持体Eのオモテ面(下塗り層としてアクリル系ラテックスを塗布した面)にコロナ放電処理を行なった後、上記から得た色材受容層用塗布液Aを、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて 170 ml/m^2 の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3\sim 8\text{ m/sec}$)で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤溶液Bに30秒間浸漬して該塗布層上にその 16 g/m^2 を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に 80°C 下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。次に、上記支持体Eのウラ面(下塗り層としてアクリル系ラテックスを塗布した面とは反対の面)に、前記バックコート層用塗布液Cをエアナイフコーターにて、固形分量で 6 g/m^3 となるように塗布し乾燥させて、バックコート層を付与した。これにより、乾燥膜厚 $32\text{ }\mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた実施例1のインクジェット記録用シートを作製した。

【0122】

<媒染剤溶液Bの組成>

①硼酸(架橋剤)	...	0.65部
②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液 (媒染剤、日東紡(株)製)	...	25部
③2メチルピペラジン	...	2.0部
④イオン交換水	...	60.2部
⑤塩化アンモニウム(表面pH調製剤)	...	0.8部
⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) (花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)	...	10部
⑦メガファック「F1405」10%水溶液 (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)	...	2.0部

【0123】

[実施例 2]

実施例 1 において、バックコート層用塗布液 C の代わりに、下記のバックコート層用塗布液 C' を用いた以外、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のインクジェット記録用シートを作製した。

【0124】

(バックコート層用塗布液 C' の調製)

バックコート層用塗布液 C の調製に用いた水膨潤性のフッ素系合成雲母の分散液 (コープケミカル (株) 製、ソマシフ MEB、アスペクト比 = 1000、平均粒子径 = $2.0 \mu\text{m}$ 、8% 水溶液) を、KDL-PILOT 型ダイノミル ((株) シンマルエンタープライゼス 製) を用いて粉碎、分散し、平均粒子径 = $0.5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 = 250 の水膨潤性のフッ素系合成雲母の分散液を得た。得られた分散液に水を加え、雲母濃度が 5% となるようにした。得られた溶液 40 部を、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール (日本合成化学工業製、ゴーセファイマー Z-100) の 10% 水溶液 100 部に添加し、30 分間攪拌した。更に塗布直前に硬膜剤として 2, 3-ヒドロキシー 5 メチルー 1, 4 ジオキサンを 0.5 部添加して、バックコート層用塗布液 C' を得た。

【0125】

[実施例 3]

(インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体 E のオモテ面に、コロナ放電処理を行なった後、前記バックコート層用塗布液 C をエアナイフコーターにて、固形分量で 6 g/m^3 となるように塗布し乾燥させて、アンダーコート層を付与した。更にアンダーコート層上に、上記から得た色材受容層用塗布液 A を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて 170 ml/m^2 の塗布量で塗布し (塗布工程)、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3 \sim 8 \text{ m/秒}$) で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤溶液 B に 30 秒間浸漬して該塗布層上にその 16 g/m^2 を付着させ (媒染剤溶液を付与する工程)、更に 80°C 下で 10 分間乾燥させた (乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚 $32 \mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた実施例 3 のイン

クジェット記録用シートを作製した。

【0126】

[比較例1]

実施例1において、バックコート層塗布液Cの代わりに、下記のバックコート層用塗布液Dを用いた以外、実施例1と同様にして、比較例1のインクジェット記録用シートを作製した。

(バックコート層用塗布液Dの調製)

平板状ジークライト (ジークライトTMC、ジークライト社製、アスペクト比5～90、平均粒子径2～3 μ m) 100部を、ポリビニルアルコール (PVA-117、クラレ製) 10%溶液200部に添加攪拌して、バックコート層用塗布液Dを得た。

【0127】

[比較例2]

実施例1において、支持体Eの代わりに、下記の支持体Fを用い、更にバックコート層用塗布液Cを塗布しないこと以外、実施例1と同様にして、比較例2のインクジェット記録用シートを作製した。

(支持体Fの作製)

前記支持体Eのウラ面側に、更に熔融押出機を用いて、密度0.980g/m²のポリエチレンを厚さ25 μ mでコーティングした。一方、得られた支持体のオモテ面側に10%の酸化チタンを含有する密度0.960g/m²のポリエチレンを厚さ25 μ mでコーティングし、支持体Fを作製した。

【0128】

[評価試験]

上記より得た実施例1～3、比較例1及び2のインクジェット記録用シートについて、以下の評価試験を行った。評価結果を下記の表1に示す。

【0129】

(1) 経時インクニジミ

インクジェットプリンター (PM-900C、セイコーエプソン (株) 製) を用いて、各インクジェット記録用シートに、マゼンタインクとブラックインクと

を隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅：0.28mm）を印画した。印画直後、印画済みの各インクジェット記録用シートを透明ポリプロピレン製ファイルに挿入し、温度：35℃、湿度：80%RHの環境下で3日間保存した。その後線状パターンの黒線の幅Aを測定し、黒線の幅Aと、別途求めている印画直後の黒線の幅Bとから、下記式により経時インクニジミ（%）を算出した。

$$\text{経時インクニジミ（\%）} = (A/B) \times 100$$

【0130】

（2） 印画後の画質

各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（PM-900C、セイコーエプソン（株）製）を用いて写真画像を印画した。印画直後、印画済みの各インクジェット記録用シートを透明ポリプロピレン製ファイルに挿入し1ヶ月保管後の画質を目視にて下記基準で評価した。

◎：印画後の画質が非常に高く良好である。

○：印画後の画質が良好である。

△：印画後の画質がやや劣る。（ややボヤケや印字斑がある。）

×：印画後の画質が劣る。（ボヤケや印字斑がある。）

【0131】

（3） 色材受容層表面のひび割れ

各インクジェット記録用シートにおける色材受容層の表面を顕微鏡にて観察し、色材受容層のひび割れを下記基準で評価した。

◎：全くひび割れはみられず良好である。

○：極微小のひび割れが部分的にみられたが、印字画像の画質に大きな影響を及ぼさなかった。

△：微小な亀裂が全体的にみられる。

×：大きな亀裂が全体的にみられる。

【0132】

（4） 印字斑

各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（PM-900C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、ブラックインクのベタ画像を印字し

、ベタ印字部の印字斑を目視にて下記基準で評価した。

◎：全く斑はみられず良好である。

○：極微小の印字斑が部分的にみられたが、印字画像の画質に大きな影響を及ぼさなかった。

△：比較的大きな塗工斑が部分的にみられた。

×：塗工斑が全体に発生し、印字画像の品質が劣った。

【0 1 3 3】

(5) カール

各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（PM-900 C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、温度：23℃、湿度：65%RHの環境下でブラックインクのベタ画像を印字し、A4サイズ（210mm×297mm）に切断し、温度：10℃、湿度：20%RH、温度：23℃、湿度：65%RH、温度：30℃、湿度：80%RHの各環境下で1時間放置した後に、4隅の高さを測定し、その平均値よりカールの評価を行なった。

【0 1 3 4】

【表 1】

	経時インクニジミ (%)	印画後の画質	色材受容層表面 のひび割れ	印字斑	印画後のカール(mm)		
					10℃、25%RH	23℃、65%RH	30℃、80%RH
実施例1	114	◎	○	○	4	2	0
実施例2	118	○	○	○	6	3	0
実施例3	112	◎	◎	○	8	6	4
比較例1	121	○	×	×	15	4	-4
比較例2	164	×	○	○	5	3	1

【0135】

表1の結果から、本発明のインクジェット記録用シートは、インクのニジミが

少なく、色材受容層表面のひび割れが認められず、印字斑も認められず、経時サンプルでも画質が良好であることがわかる。更に、本発明のインクジェット記録用シートは、広い温湿度範囲で良好なカール性を示していることがわかる。

【0136】

【発明の効果】

本発明によれば、広い温湿度範囲でカールを抑制し、色材受容層表面のヒビ割れを抑制し、更に斑の発生を抑制することにより、高画質記録が可能なインクジェット記録媒体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い温湿度範囲でカールを抑制し、更に色材受容層表面のヒビ割れを抑制し、更に印字斑の発生を抑制することにより、高画質記録が可能なインクジェット記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも一層の色材受容層を有するインクジェット記録媒体であって、前記色材受容層の下にアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するアンダーコート層を有する、及び／又は、支持体の前記色材受容層を有する面とは反対の面上にアスペクト比が100以上の無機質の層状化合物を含有するバックコート層を有する、ことを特徴とするインクジェット記録媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 6 3 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社